

Verbesserung der Hausaufgabe (Buch S. 67, A 76.2)

Berechnen Sie die Leerlaufspannung des Daniell-Elements bei den Konzentrationen $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,35 \text{ mol/l}$ und $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,2 \text{ mol/l}$!

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})} \right\}$$

$$E(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = +0,34 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1} \right\}$$

$$E(\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}) = +0,34 + 0,0295V \cdot (-0,699) = +0,34 - 0,0206 = \underline{+0,3193V}$$

$$E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{0,35 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{1} \right\}$$

$$E(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot (-0,456) = -0,76 - 0,013 = \underline{-0,773}$$

$$U_L(\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = E_A - E_D = 0,319 - (-0,773) = \underline{1,092V}$$

Aufgaben „NERNSTsche Gleichung“

1. Berechnen Sie die Spannung in einem DANIELL-Element, in dem $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$ und $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$ sind!
2. In einem DANIELL-Element enthalten die beiden Halbzellen Salzlösungen der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$. Nach längerem Gebrauch ist $c(\text{Zn}^{2+})$ auf das 20fache gestiegen und $c(\text{Cu}^{2+})$ auf $1/20$ des ursprünglichen Werts gesunken. Welche Leerlaufspannung liefert das Element?
3. Berechnen Sie jeweils das Potential des Redoxpaares:



- a) für $\text{pH} = 0$
- b) für $\text{pH} = 5$

Dabei soll folgendes Konzentrationsverhältnis gelten:

$$c(\text{MnO}_4^-) : c(\text{Mn}^{2+}) = 100 : 1$$

4. Berechnen Sie, ob Chlorid-Ionen, $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol/l}$, von Permanganat-Ionen (MnO_4^-) in
 - a) salzsaurer Lösung mit $\text{pH} = 1$ und
 - b) essigsaurer Lösung mit $\text{pH} = 3$

und einem angenommenen Konzentrationsverhältnis $c(\text{MnO}_4^-) : c(\text{Mn}^{2+}) = 1000 : 1$ oxidiert werden können!
($E^0(2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V}$)

Lösung Aufgabe 1:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(Ox)}{c(Red)} \right\}$$

$$E(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{0,1 \frac{mol}{l}}{1} \right\}$$

$$E(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 + 0,0295V \cdot (-1) = +0,34 - 0,0259 = \underline{+0,314V}$$

$$E(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{0,01 \frac{mol}{l}}{1} \right\}$$

$$E(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot (-2) = -0,76 - 0,059 = \underline{-0,815}$$

$$U_L(Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu) = E_A - E_D = 0,314 - (-0,815) = \underline{1,129V}$$

Lösung Aufgabe 2:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(Ox)}{c(Red)} \right\}$$

$$E(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{\frac{0,1 \frac{mol}{l}}{20}}{1} \right\}$$

$$E(Cu/Cu^{2+}) = +0,34 + 0,0295V \cdot (-2,3) = +0,34 - 0,0678 = \underline{+0,272V}$$

$$E(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left\{ \frac{20 \cdot 0,1 \frac{mol}{l}}{1} \right\}$$

$$E(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059V}{2} \cdot (0,3) = -0,76 + 0,0088 = \underline{-0,751}$$

$$U_L(Zn/Zn^{2+} // Cu^{2+}/Cu) = E_A - E_D = 0,272 - (-0,751) = \underline{1,023V}$$

Lösung Aufgabe 3

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(Ox)}{c(Red)} \right\}$$

für c(Ox) müssen **alle** Konzentrationen beteiligter **Stoffe** auf der oxidierten Seite eingesetzt werden. Also auch die Konzentration der Oxoniumionen, H_3O^+ .

Zu Beachten: **Aus Koeffizienten werden** in der NERNSTschen Gleichung wie beim MWG auch **Exponenten!**

Wasser, H_2O , dagegen, **taucht** in der Gleichung **nicht auf!** Diese Vereinfachung geht auf die Überlegung zurück, dass in wässrigen Lösungen die Konzentration der Wassermoleküle sehr hoch ist und sich im Vergleich zu den anderen beteiligten Stoffen kaum ändert!

$$E(Mn^{2+} / MnO_4^-) = E^0 + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H_3O^+)}{c(Mn^{2+})} \right\}$$

a) pH = 0

$$pH = -\lg\{c(H_3O^+)\}$$

wenn pH = 0, gilt:

$$pH = -\lg\{c(H_3O^+)\} \Rightarrow c(H_3O^+) = 10^0 = 1$$

$$E(Mn^{2+} / MnO_4^-) = +1,51 + 0,0118V \cdot \lg \left\{ \frac{100 \cdot (10^0)^8}{1} \right\}$$

$$E(Mn^{2+} / MnO_4^-) = +1,51 + 0,0118V \cdot (+2) = +1,51 + 0,0236 = \underline{+1,5336V}$$

b) pH = 5

$$E(Mn^{2+} / MnO_4^-) = +1,51 + 0,0118V \cdot \lg \left\{ \frac{100 \cdot (10^{-5})^8}{1} \right\} = 1,0616V$$

Lösung Aufgabe 4:

$$E^0(2 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,36 \text{ V}$$

a) pH = 1 (salzsauer)

$$E(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = E^0 + \frac{0,059\text{V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\}$$

$$E(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = +1,51 + 0,0118\text{V} \cdot \lg \left\{ \frac{1000 \cdot (10^{-1})^8}{1} \right\} = 1,451\text{V}$$

Es können Elektronen in der Spannungsreihe vom oberen Redoxpaar zum unteren fließen.

Hier ergibt sich, dass das Redoxpaar $2 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2$ über dem Redoxpaar $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ steht ($E(2 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2) < E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$). Elektronen können also von den Cl^- -Ionen zu den MnO_4^- -Ionen fließen, Permanganat-Ionen können in salzsaurer Lsg. Cl^- -Ionen oxidieren!

b) pH = 3 (essigsauer)

$$E(\text{Mn}^{2+} / \text{MnO}_4^-) = +1,51 + 0,0118\text{V} \cdot \lg \left\{ \frac{1000 \cdot (10^{-3})^8}{1} \right\} = 1,262\text{V}$$

Es können Elektronen in der Spannungsreihe vom oberen Redoxpaar zum unteren fließen.

Hier ergibt sich, dass das Redoxpaar $2 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2$ unter dem Redoxpaar $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ steht ($E(2 \text{ Cl}^-/\text{Cl}_2) > E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-)$). Elektronen können also nicht von den Cl^- -Ionen zu den MnO_4^- -Ionen fließen, Permanganat-Ionen können in essigsaurer Lsg. Cl^- -Ionen nicht oxidieren!